

Д. Т. Н. Г. Д. Семченко (✉), В. В. Повшук, К. Т. Н. Д. А. Бражник,
Е. Е. Старолат, И. Н. Рожко, Л. В. Руденко

Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт», г. Харьков, Украина

УДК 666.762.64+666.762.81]:547.999.3

СОЗДАНИЕ КОМПЛЕКСНОГО АНТИОКСИДАНТА-МОДИФИКАТОРА ЖИДКОЙ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СТОЙКОСТИ ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫХ ОГНЕУПОРОВ

Представлены результаты создания комплексных антиоксидантов для защиты графита от окисления на основе этилсиликата, Al и оксалата никеля или золя на основе этилсиликата с добавкой сульфата (хлорида) никеля и Al. Представлены результаты оптимизации состава комплексного модификатора на основе оксалата никеля, Al и этилсиликата. Показано влияние комплексных антиоксидантов-модификаторов на свойства образцов периклазоуглеродистых огнеупоров, содержащих 3 % графита.

Ключевые слова: жидкая фенолформальдегидная смола, этилсиликат, золь, хлорид никеля, сульфат никеля, оксалат никеля, комплексный антиоксидант $Al + \beta\text{-SiC} + Ni(NiO)$.

Повышение качества огнеупоров и их стойкости к воздействию шлака и окислению — одна из основных задач материаловедения. Разработка новых комплексных антиоксидантов и армирование углеродистой связки материала периклазоуглеродистых огнеупоров (ПУ) новообразованиями должны повысить стойкость углеродсодержащей композиции $MgO-C$ путем создания плотного слоя этих новообразований вокруг чешуек графита и уплотнения углеродистой связки.

Обычно уменьшения окисления углерода достигают введением в шихту углеродсодержащих огнеупоров разных антиоксидантов, среди которых наиболее часто используют Al, Si и SiC [1–3]. Антиоксиданты взаимодействуют с углеродистыми материалами, поглощают кислород, уплотняют структуру за счет образования новых фаз.

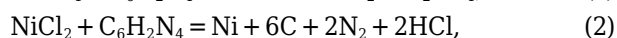
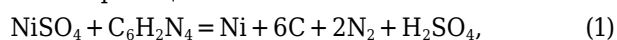
Для более равномерного распределения антиоксиданта в шихте его вводят вместе со связующим, подвергая массу тщательному перемешиванию в течение 5–8 мин. В технологии ПУ-огнеупоров предусмотрено последовательное введение компонентов шихты, тщательное перемешивание после каждой вновь введенной добавки. Общая продолжительность подготовки шихты ПУ-огнеупоров с использованием фенолформальдегидной смолы (ФФС) в качестве связующего составляет не менее 30 мин [3, 4].

Установлена [5, 6] возможность разжижения ФФС при введении в качестве модификатора те-

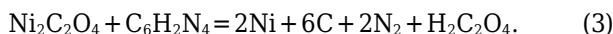
траэтоксилана (ТЭОС) или ЭТС-32, а также при синтезе из компонентов композиции ТЭОС–ФФС или ЭТС–ФФС при нагревании до 1000 °C и выше наноразмерного $\beta\text{-SiC}$, который, как известно, также является антиоксидантом. Синтез $\beta\text{-SiC}$ в углеродистой связке ПУ-огнеупоров уплотняет материал и способствует повышению его стойкости в службе [7]. При использовании вместе с металлическим Al алкоксида кремния или золя на его основе был создан комплексный антиоксидант $Al + \beta\text{-SiC}$. При этом были установлены технологические аспекты введения модификаторов в термопластичное связующее и их нанесения на поверхность чешуек графита, положительно влияющие на свойства огнеупоров и их стойкость к окислению. Использование в ПУ-огнеупорах никельсодержащих антиоксидантов из технической литературы неизвестно. Поэтому синтез никельсодержащих прекурсоров, создание комплексного антиоксиданта $Al + \beta\text{-SiC} + Ni$, способного образовать вокруг чешуек графита защитный слой, предохраняющий их от окисления, а также исследование влияния такого комплексного антиоксиданта-модификатора на свойства материала представляет интерес.

Задачей разработки было создание комплексного антиоксиданта для защиты графита от окисления при использовании жидкой фенолформальдегидной смолы.

Именно благодаря присутствию уротропина в составе шихт огнеупоров на ФФС неорганические и органические соли никеля должны восстанавливаться до металлического никеля согласно реакциям:



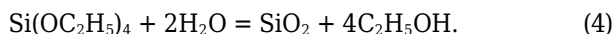
✉
Г. Д. Семченко
E-mail: sgd.ceram@mail.ru



Введение никельсодержащего прекурсора антиоксиданта при модифицировании фенолформальдегидной смолы ЭТС или золь-гель композицией, что было предложено ранее, значительно облегчается, так как добавку любого прекурсора можно вводить в золь-гель композицию до модифицирования графита или вместе с кремнийорганикой при модифицировании ФФС.

Разработка процесса изготовления нанопропроченных ПУ-огнеупоров осуществлялась с использованием золь-гель процесса для одновременного модифицирования ФФС и создания комплексного антиоксиданта $\text{Al} + \beta\text{-SiC} + \text{Ni}$. Для модифицирования ФФС использовали ТЭОС или ЭТС-32, ЭТС-40, для создания модифицирующего покрытия на поверхности чешуек графита — золь из гидролизата ЭТС-40/76 с добавкой прекурсора никеля в виде одной из вышеуказанных неорганических солей. Комплексный модификатор изготавливали из смеси ЭТС, используемой для модификации ФФС, органической соли никеля и металлического алюминия.

Приготовление золь-гелей этилсиликата ЭТС-40 для модифицирования графита совместно с никельсодержащей солью осуществляли путем гидролиза ЭТС-40 стехиометрической нормой дистиллированной воды, в которой должна осуществляться реакция



В составы вводили также растворы солей вместо чистой воды: 20 %-ный раствор NiCl_2 или 15 %-ный раствор NiSO_4 при соотношении ЭТС : раствор соли 4:1. В качестве катализатора гидролиза использовали соляную концентрированную кислоту в количестве 1,6 %. Перемешивание смеси при гидролизе осуществляли при помощи магнитной мешалки. Изучали кинетику гидролиза этилсиликата чистой водой и растворами солей никеля (рис. 1). Установлено, что процесс гидролиза проходит практически идентично при использовании соли NiCl_2 и запаздывает при использовании раствора NiSO_4 , максимальная температура гидролизата не превышает 28 °С.

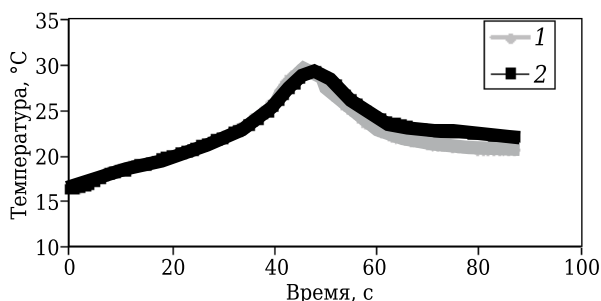


Рис. 1. Кинетика процесса гидролиза ЭТС-40: 1 — без добавок; 2 — с 20 %-ным раствором NiCl_2

Дифференциально-термические исследования полученных гелей показали, что кривые ДТА для золя из ЭТС-40 и смеси ЭТС-40 + соли никеля имеют один эндотермический эффект при 200 и 190 °С соответственно. Эффект соответствует удалению адсорбционной влаги. Интенсивность и площадь эндотермических пиков одинаковые (рис. 2). При нагревании со скоростью 10 град/мин на кривой чистого геля ЭТС-40/76 наблюдается экзотермический эффект при 495 °С, на кривых, соответствующих смесям с добавкой солей, его нет, что свидетельствует о нарушении структуры гелей при их формировании с добавками солей никеля. Нарушение структуры гелевого скелета при введении добавок никеля приводит к большим потерям массы модифицированного солями никеля геля при нагревании, чем при термообработке чистого геля, что требует, возможно, пересмотра скорости нагревания при коксовании смоляного связующего.

Рентгенофазовый анализ проб гелей, термообработанных при 1000 °С (при ДТА), показал, что при термообработке чистого геля образуется кремнезем, а при термообработке гелей с добавками солей никеля получают SiO_2 и NiO , которые должны формировать покрытие на поверхности графита при его модифицировании для защиты углерода от окисления. В присутствии уротропина протекают реакции с образованием азота, поэтому из кремнезема и N_2 может синтезироваться оксинитрид кремния, который будет улучшать прилегание антиоксидантов к поверхности графита.

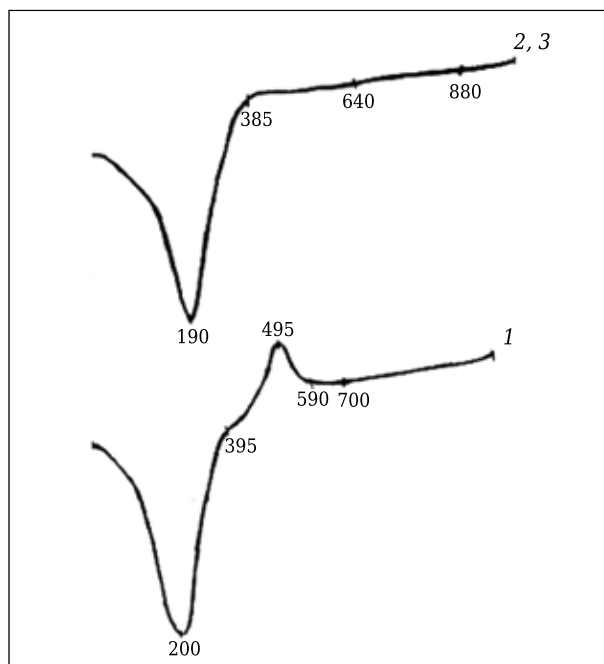


Рис. 2. Кривые ДТА гелей: 1 — гидролизата ЭТС-40/76 без добавок; 2 — с 20 %-ным раствором NiCl_2 ; 3 — с 15 %-ным раствором NiSO_4

При использовании в качестве связующего только жидкой ФФС, модифицированной ЭТС-40 с добавкой NiSO_4 , прочность образцов ПУ-огнеупоров составляла 56 МПа, что в 2 раза превышало показатели прочности образцов на жидкой ФФС без вышеуказанных добавок. Пористость образцов была на 2 % больше.

Установлена возможность совместного использования ЭТС, Al и синтезированной соли никеля в качестве антиоксиданта. Для выявления наиболее эффективного соотношения этих добавок был проведен многофакторный эксперимент планирования с использованием при изготовлении образцов следующего постоянного состава основных компонентов шихты, мас. %: периклаз 95, графит 3 (сверх 100 %), уротропин 0,4 (сверх 100 %), жидкая ФФС 4, порошкообразная ФФС 1. Комплексный антиоксидант вводили сверх 100 % состава шихты. Фракционный состав периклаза и режимы формования образцов и термообработки приведены в работах [1, 4, 5]. Свойства образцов представлены на рис. 3.

В табл. 1 приведены составы исследуемых композиций комплексного антиоксиданта с варьируемыми добавками компонентов, мас. %: Al 1,0–1,5, ЭТС 1,0–1,5 и оксалат Ni 0,5–1,0. На рис. 4 представлена графическая интерпретация варьируемых добавок.

Взаимосвязь состава и свойств изучали с применением специальной кубической модели, предполагая нелинейную зависимость показателей свойств. При использовании такой модели требуется постановка 7 опытов. План эксперимента с факторами в кодированном виде приведен в табл. 2.

На рис. 4 и 5 показана полученная зависимость предела прочности при сжатии и открытой пористости от количества и соотношения компонентов комплексного антиоксиданта: Al, ЭТС и соли оксалата никеля.

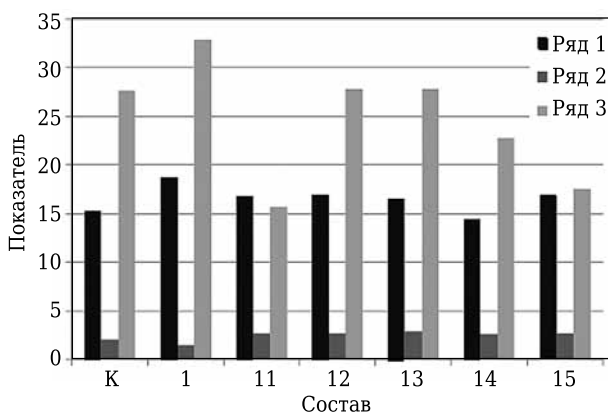


Рис. 3. Гистограмма открытой пористости, % (ряд 1), кажущейся плотности, г/см³ (ряд 2) и предела прочности при сжатии, МПа (ряд 3), составов: К — без добавок, 1, 11–15 — с комплексным антиоксидантом, включающим оксалат никеля

Таблица 1. Составы композиций с различным соотношением компонентов комплексного антиоксиданта Al + ЭТС + оксалат Ni

Компонент	Состав композиции						
	1	2	3	4	5	6	7
Al	1,5	1	1	1,25	1	1,25	1,17
Оксалат Ni	0,5	0,5	1	0,5	0,75	0,75	0,66
ЭТС	1,0	1,5	1	1,25	1,25	1	1,17

Таблица 2. План эксперимента в кодированном виде, где X означает переменные значения предела прочности при сжатии (МПа) и открытой пористости (%) для соответствующего эксперимента

Эксперимент	Вариант Var ₁	Вариант Var ₂	Вариант Var ₃	Фактор оптимизации
1	0	0	1	X ₁
2	0	1	0	X ₂
3	1	0	0	X ₃
4	0	0,5	0,5	X ₄
5	0,5	0,5	0	X ₅
6	0,5	0	0,5	X ₆
7	0,33	0,33	0,33	X ₇

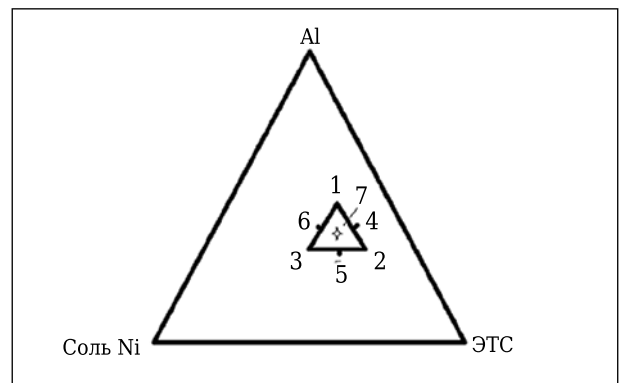


Рис. 4. Графическая интерпретация пределов варьируемых добавок (Al, оксалата Ni и ЭТС) в зависимости от плана эксперимента

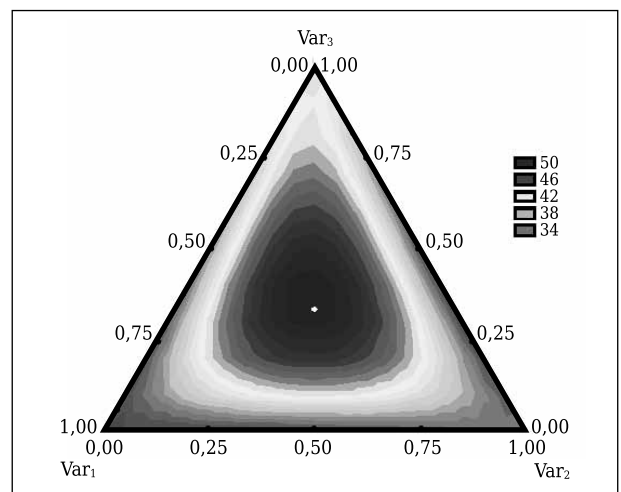


Рис. 5. Зависимость состав компонентов – предел прочности при сжатии, МПа

Наибольшими значениями предела прочности при сжатии характеризуется центральная область треугольной диаграммы, представленной на рис. 5, наименьшим значением — левый угол. Результаты исследований показали, что наименьшей открытой пористостью характеризуются нижние углы треугольной диаграммы, а наибольшей — ее центральная часть. Значения кажущейся плотности меняются от 2,73 до 2,93 г/см³. Диаграммы зависимости пористости и плотности образцов от соотношения компонентов комплексного модификатора не приводятся.

Исследования показали, что открытая пористость образцов ПУ-огнеупоров при введении отдельных компонентов комплексного модификатора составляет минимально 13 %, при разном соотношении компонентов находится в пределах 15–17 %. При наибольшей пористости в центральной части треугольника прочность материала с этим составом комплексного антиоксиданта наивысшая и составляет около 60 МПа. Более высокая пористость материала при введении комплексного модификатора ФФС и антиоксиданта может быть объяснена большими потерями массы при нагревании органической соли с выделением газообразных продуктов, которые разрыхляют углеродистую связку. Однако несмотря на это стойкость к воздействию шлака и окислению ПУ-огнеупора, полученного с предложенным комплексным модификатором ФФС, повышенная, что можно объяснить сохранением графита при нагревании благодаря созданию вокруг его чешуек плотного барьерного слоя из новообразований (рис. 6).

Таким образом, в результате проведенных исследований предложено создавать комплексный антиоксидант — модификатор фенолформальдегидной смолы на основе алюминия, соли никеля и ЭТС-40 (или золя на его основе), физико-химические превращения которых при

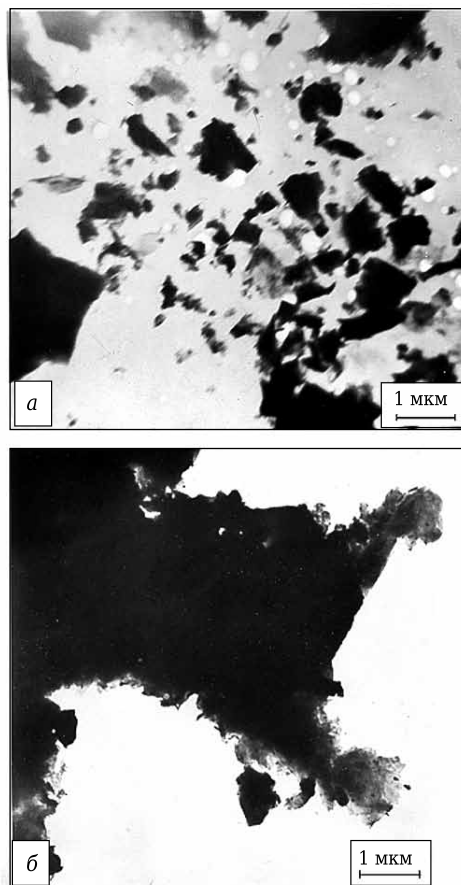


Рис. 6. Электронно-микроскопический снимок углеродистой связки (а) и графитовых чешуек, окруженных защитным слоем из новообразований (б)

нагревании в процессе коксования органической связки и в службе приводят к образованию антиоксиданта $Al + \beta-SiC + Ni(NiO)$, который способствует созданию плотно прилегающего слоя покрытия к поверхности графита, предохраняющего его от окисления.

Библиографический список

1. Семченко, Г. Д. Углеродсодержащие модифицированные огнеупоры / Г. Д. Семченко, В. В. Повшук, Л. А. Анголенко [и др.]. — Харьков : Типография Олейникова Ю. В., 2009. — 258 с.
2. Семченко, Г. Д. Нанопропрочненные периклазоуглеродистые огнеупоры / Г. Д. Семченко, О. Н. Борисенко, В. В. Повшук. — Харьков : Радуга, 2012. — 128 с.
3. Кашеев, И. Д. Оксидоуглеродистые огнеупоры / И. Д. Кашеев. — М. : Интермет инжиниринг, 2000. — 256 с.
4. Борисенко, О. Н. Высокопрочные периклазоуглеродистые огнеупоры на фенолформальдегидной смоле с модифицированием различными компонентами шихты / О. Н. Борисенко, Г. Д. Семченко, М. А. Чиркина [и др.] // Новые огнеупоры. — 2006. — № 7. — С. 52–55.
5. Борисенко, О. Н. Влияние вида модификатора и периклазового заполнителя на свойства периклазоуглеродистых огнеупоров на фенолформальдегидной

смоле / О. Н. Борисенко, Г. Д. Семченко // Огнеупоры и техническая керамика. — 2008. — № 7. — С. 11–15.

6. Семченко, Г. Д. Влияние вида антиоксиданта и способа модифицирования графита на свойства периклазоуглеродистых огнеупоров / Г. Д. Семченко, О. М. Борисенко, В. В. Повшук [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2009. — № 9. — С. 3–6.

7. Семченко, Г. Д. Дисперсионное упрочнение и самоармирование керамической матрицы — залог повышения качества композиционных материалов и огнеупоров / Г. Д. Семченко, И. Н. Опрышко, И. Ю. Шутеева [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2007. — № 9. — С. 13–18. ■

Получено 28.07.15

© Г. Д. Семченко, В. В. Повшук, Д. А. Бражник, Е. Е. Старлат, И. Н. Рожко, Л. В. Руденко, 2015 г.